

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-186170

(43)Date of publication of application : 31.10.1983

(51)Int.Cl.

H01M 8/06

(21)Application number : 57-067416

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 23.04.1982

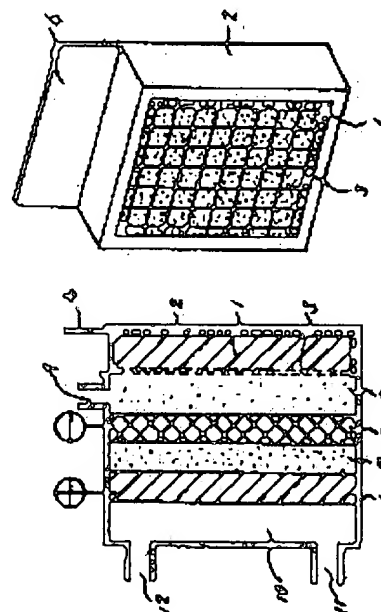
(72)Inventor : HORIBA TATSUO
IWAMOTO KAZUO
KAWANA HIDEJIRO
FUJITA KAZUNORI
TAMURA KOKI

(54) FUEL ELEMENT OF LIQUID FUEL CELL AND LIQUID FUEL CELL ITSELF

(57)Abstract:

PURPOSE: To aim at improvement in the operatability of liquid fuel as well as the promotion of miniaturization and lightness of a cell, by making the liquid fuel turn into a state of non-liquidity through a physical or chemical means.

CONSTITUTION: In this invention, methanol, formic acid, formalin or hydrazine, etc., are used by way of example, as the liquid fuel to be used, so that these fuel elements may be turned to a state of non-liquidity, there is a method that uses an adsorbent. As the adsorbent, for example, dextrin, dextran, cilica gel, an active carbon, etc., can be used. In addition, there are some chemical methods such that formic acid is converted into sodium formate, hydrazine into hydrazinium sulfate, and methanol into sodium methylate respectively, and furthermore formaldehyde is converted into paraformaldehyde after being polymerized. Doing like this, if a fuel element 1 being turned to a state of non-liquidity is held in a cartridge body 2 and formed into a cartridge type, operation for attaching/detaching the fuel element to/from a fuel cell becomes very simple.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office



⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭58—186170

⑫ Int. Cl.³
H 01 M 3/06

識別記号

庁内整理番号
7268—5H

⑬ 公開 昭和58年(1983)10月31日

発明の数 3
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 液体燃料電池用燃料要素および液体燃料電池

会社日立製作所日立研究所内

⑮ 特 願 昭57—67416

⑯ 発 明 者 藤田一紀

⑰ 出 願 昭57(1982)4月23日

日立市幸町3丁目1番1号株式

⑱ 発 明 者 堀場達雄

会社日立製作所日立研究所内

日立市幸町3丁目1番1号株式
会社日立製作所日立研究所内

⑲ 発 明 者 田村弘毅

⑳ 発 明 者 岩本一男

日立市幸町3丁目1番1号株式

日立市幸町3丁目1番1号株式
会社日立製作所日立研究所内

㉑ 出 願 人 株式会社日立製作所
東京都千代田区丸の内1丁目5
番1号

㉒ 発 明 者 川名秀治郎

㉓ 代 理 人 弁理士 高橋明夫

日立市幸町3丁目1番1号株式

明 細 書

発明の名称 液体燃料電池用燃料要素および液体燃料電池

特許請求の範囲

1. 液体燃料を物理的または化学的手段により非活性性の状態となし、貯蔵、物理的または化学的手段により元の液体燃料に回復しうるようにしたことを特徴とする液体燃料電池用燃料要素。
2. 液体燃料を数層膜に吸着して非活性性の状態としてなることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の液体燃料電池用燃料要素。
3. 液体燃料を他の物質と化学的に反応させてその塩類または配合体に反応し面形成してなることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の液体燃料電池用燃料要素。
4. 吸着剤はデキストリン、デキストラン、シリカゲル、シリカ、アルミナ、モレキュラーシーブ、カオリン、けいそう土、カーボンブラック、活性炭から選ばれるものであることを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の液体燃料電池用燃料要素。

5. 塩類が有機ナトリウム、有機カリウム、有機ヒドラジニウム、リチウムメチラート、ナトリウムメチラート、カリウムメチラート、メタホルムアルデヒドおよびパラホルムアルデヒドから選ばれる面形成した燃料であることを特徴とする特許請求の範囲第3項記載の液体燃料電池用燃料要素。
6. 液体燃料を物理的または化学的手段により非活性性の状態となし、貯蔵、物理的または化学的手段により元の液体燃料に回復しうるようにした燃料要素を、カートリッジに収納してなることを特徴とする液体燃料電池用燃料要素。
7. 反応状態材で包んだ燃料要素をカートリッジに収納したことを特徴とする特許請求の範囲第6項記載の液体燃料電池用燃料要素。
8. アノード、カソードおよび上記両電極間に存在する電解液を含有するセパレータを含む液体燃料電池において、電解液が下記カートリッジ内に流通しないような手段を介在して電解自在のカートリッジを設け、前カートリッジ内に液体燃料を物理的または化学的手段により非活性性の状態と



なし、臨時、物理的または化学的手段により元の液体燃料に回復しうるようにした燃料要素を収納するようにしたことを特徴とする液体燃料電池。

9. 液体燃料を吸着剤に吸着して非反応性の状態としてなる燃料要素を用いたことを特徴とする特許請求の範囲第8項記載の液体燃料電池。

10. 液体燃料を他の物質と化学的に反応させてその塩類または重合体に変換し固形化してなる燃料要素を用いたことを特徴とする特許請求の範囲第8項記載の液体燃料電池。

11. 液体燃料を、デkastリン、デkastラン、シリカゲル、シリカ、アルミナ、モレキュラーシーブ、カオリン、けいそう土、カーボンブラック、活性炭から選ばれる吸着剤に吸着してなる燃料要素を用いたことを特徴とする特許請求の範囲第9項記載の液体燃料電池。

12. 酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、硫酸ヒドラジニウム、リチウムメタレート、ナトリウムメタレート、カリウムメタレート、メタホルムアルデヒドおよびパラホルムアルデヒドから選ばれる燃料要素を用いたことを特

方式が採用でき、かつ燃焼の際でも同様に燃焼する燃料の燃えの心配がないという点で取扱い性のすぐれた全く新しいタイプの液体燃料電池用燃料要素を提案することにある。

また、別の目的は、前述の取扱い性に加え、小型、確立化とも相俟つて可燃性のすぐれた液体燃料電池を提供することにある。

本発明の液体燃料電池用燃料要素は、物理的または化学的手段により非反応性の状態となし、臨時、物理的または化学的手段により元の液体燃料に回復しうるようにしたことを特徴とする。

本発明において、使用される液体燃料としては例えばメタノール、酢酸、ホルマリンあるいはヒドラジンなどが用いられる。これらの燃料を非反応性の状態にするということは、物理的または化学的手段により、常態において固形化ないしペースト状とするか、見かけ上固形化ないしペースト状とすることであり、外的手段なしには上記の状態を維持しうるものとするを意味する。物理的または化学的手段としては公知の方法を採



取とする特許請求の範囲第10項記載の液体燃料電池。

発明の詳述を説明

本発明は液体燃料電池用の燃料要素およびそれを用いた液体燃料電池に関するものである。

メタノールなどの液体燃料を用いる従来の燃料電池は特公第48-44777号公報に見られるように燃料タンクを設け、そこからポンプなどの手段によつて直接本体に燃料を供給するというものであつた。しかし、このような燃料電池においてはポンプやその他の機械を必要とするため小型確立化が難しく可燃型燃料電池としては大変不都合であつた。また、可燃型燃料電池としては従来も対燃が起つて直燃の問題であるが、特に燃料自体がメタノールやホルマリンなどの可燃性であつては十分な可燃性とする必要があり、設計上ならびに製作上、大きな問題となつてゐる。また、燃料の燃焼操作もかなり煩雑であり、特に民生用の可燃型燃料電池としては実用的とはいへなかつた。

本発明の1つの目的は、燃焼を操作による燃焼

用することができる、例えば代表的な例としては吸着剤を用いる方法がある。吸着剤としては例えばデkastリン、デkastラン、シリカゲル、シリカ、アルミナ、モレキュラーシーブ、カオリン、けいそう土、カーボンブラック、活性炭などを用いることができる。また、他の方法としては酢酸を酢酸ナトリウムや酢酸カリウムに、ヒドラジンを硫酸ヒドラジニウム、メタノールを化学的に変換してリチウムメタレート、ナトリウムメタレート、カリウムメタレートに、また、ホルムアルデヒドを変換してメタホルムアルデヒドあるいはパラホルムアルデヒドに変換するという化学的な方法もある。

前記のようにして非反応性の状態としたものを元の液体燃料にする回復させる手段としては次のような方法がある。例えばデkastリン、デkastラン、シリカゲル、シリカ、アルミナ、モレキュラーシーブ、カオリン、あるいはけいそう土などに混合した場合に水を加えることにより、カーボンブラックや活性炭に吸着した場合に加熱また

は加熱下に水を加えることにより、ギ酸ナトリウム、ギ酸カリウム、硫酸ヒドロジウムは加水分解により、また、メタあるいはパラホルムアルデヒドは加熱下に水を加える方法などにより元の液体燃料に復元させることができる。

本発明の燃料装置は、筒目状芯材、芯材あるいは不溶布などの筒目状芯材に収納するか、あるいは一部分が上記のような芯材で形成されているケース（カートリッジ）に収納して使用するのが便利である。第1図にその一例を示す。第1図において、1は非腐蝕性の状態とした燃料容器、2はそれを収納するカートリッジ本体、3はカートリッジの一部に設けられた筒目状芯材（ネット）、4はカートリッジ本体の上部に設けられたつばである。このようにすれば燃料容器本体への熱伝導あるいは吸り外しは極めて容易となり、また、可燃物の漏れあるいは吸り外した後の取扱いの心配が殆んどなく、取扱性を飛躍的に向上させることができる。

なお、第1図に示す燃料容器1は筒目状芯材

および上記筒目状芯材間に存在する空隙部を含有する液体燃料容器において、空隙部が下記カートリッジ内に遊脱しないような手段を介して可燃自在のカートリッジを設け、該カートリッジ内に液体燃料を物理的または化学的手段により元の液体燃料に復元しうるようにした燃料容器を収納するようとしたことである。

カートリッジタイプの燃料容器を用いる場合に特に問題になつたのは、カートリッジ可燃物の可燃性が可燃しないようにすることである。本発明者らはこの問題を解決するために、カートリッジ可燃物燃料容器本体内の可燃物が遊脱しないようにしておけばよいことに着目し、遊脱防止手段を介してカートリッジを燃料容器本体に燃焼するという可燃燃料容器を見出すことができた。

次に前記燃料容器の一例を第3図および第4図により説明する。第3図および第4図は燃料容器本体燃料容器へ適用した場合の図で、13はカートリッジ（図示せず）を燃焼（収容）し、かつ下部に液体燃料を出口が設けられている燃料容器

（図示せず）に入れたものをカートリッジに収納するようにしてもよい。

第1図に示すようなカートリッジタイプとすれば燃料容器に対する可燃性は極めて容易となる。上記カートリッジを燃料容器に燃焼した場合の一例を第2図に示す。第2図は燃料容器の構造を示す断面図で、5はアノード、6はカソード、7は燃料液、8はアノライズ室または燃料室、9は炭酸ガスなどの燃焼反応によつて生成したガスの排出口、10は空気などの酸化剤室、11は酸化剤供給口、12は水分などの反応生成物の排出口である。アノライズ室または燃料室8にはガラスウールやポリプロピレン繊維質基材のような多孔質により受かれない可燃物質を充填しておくことにより液体に復元した燃料を保持するのに好都合である。特に燃焼防止の点でも有利である。

本発明者らは前記燃料容器を燃料容器に燃焼する手段について研究した結果、以下の燃料容器を見出した。

その構造とするところは、アノード、カソード

14は遊脱防止装置例えば遮断弁、15は燃料供給バルブ、16は燃料供給マニホールド、17は燃料容器本体である。例えば前述の方法によつて液体に復元した燃料13に収容されたカートリッジ（図示せず）内の燃料は遊脱防止装置14およびバルブ15を介してマニホールド16へ送られ、さらに、燃料容器本体のアノードに供給される。上記の液体燃料容器においては燃料の可燃あるいは可燃などに当り、その可燃性が容易であるにも拘らず、可燃物の燃えの心配がないという大きな利点を有するものである。また、燃料供給のためのポンプなども不要であり、小型軽量化が可能である。また、遊脱防止装置の設置により燃料液の燃焼を一定に保つことができるという利点も有する。第3図の例は燃料容器13を、燃料容器本体5に対し水平位置に、また、第4図は上方に設けたものである。第4図に示す液体燃料容器の場合は燃料の燃下は重力の作用も加わるため燃料供給はより円滑に行なわれるという利点がある。

次に、本発明の燃料装置をつくり、これを燃焼

の燃料電池に適用した場合の交換例を示す。

交換例1

〔燃料要素の製造〕

デヤストリン1直立部を蒸留水5直立部に溶かし、これにメタノール10直立部を加えて混合する。得られた粉末をポリプロピレン不織布製の袋に入れ、これを第1図に示すポリプロピレン製のカートリッジ（ネットもポリプロピレン製）に収納した。

〔燃料電池の製作〕

白金黒30直立部およびポリテトラフルオロエチレン3.5直立部からなる混合物を白金黒網に散布し、乾燥中、約300℃で0.5時間焼成してアノードを作成した。また、白金黒30直立部とポリテトラフルオロエチレン7.5直立部からなる混合物を白金黒網に散布し、その片側にポリテトラフルオロエチレンの多孔性シート（防水膜）を貼ね、300 kg/cm^2 の圧力で加圧した後、乾燥中300℃の温度下にて0.5時間焼成してカソードを作成した。次に、上記両電極を用い、第3図に

示す形成の燃料電池を製作した。セパレータとしては陽イオン交換膜（Du Pont社製Nafion 425）を用い、電解液としては1.5 mol/Lの硫酸水溶液を用い、上記陽イオン交換膜に含浸した。

次に、上記燃料電池に前記燃料要素を接合し、運転した。燃料は燃料カートリッジに収められているメタノールの直立部の2倍の水を燃料カートリッジ内に注入し、燃料供給バルブを開くことによりアノードに供給するようにした。上記電池の放電特性を第5図に示す。放電電流密度は $40 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ 、電圧は1.1Vである。また、空気はブロアで供給した。第5図において、A点およびB点は燃料要素の交換時点である。第5図から明らかな通り、本発明の燃料電池は十分実用に供しうることが分る。

交換例2

シリカ粉末4直立部とメタノール1直立部をよく混合し、これをろ紙で包み、かつポリプロピレン不織布製の袋に入れ、これを第1図に示すポリプロピレン製カートリッジに収納した。

上記燃料要素を用い、交換例1と同様の形成の燃料電池を製作した。

得られた燃料電池のカートリッジに2直立部の水を加え、かつ燃料供給バルブを開いてアノードに燃料を供給し電池を運転した。この結果、電池の放電特性は第5図に示す特性とほぼ同様の特性を示した。

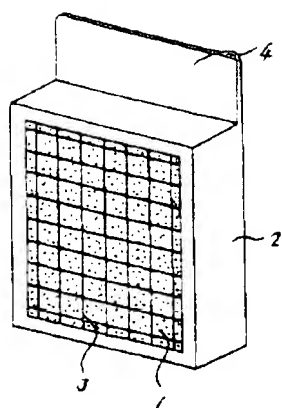
図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例による燃料要素の斜視図、第2図は該燃料要素を収納した燃料電池の構造を示す断面図、第3図および第4図は他の実施例による燃料要素燃料電池の断面図、第5図は本発明の一実施例による燃料電池の放電特性を示すグラフである。

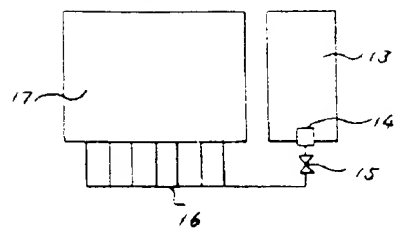
1…燃料要素、2…カートリッジ本体、3…ネット、5…アノード、6…カソード、7…電極板を含有するセパレータ、8…アノライティングまたは燃料室、13…燃料要素、14…逆起防止装置、15…マニホールド、17…燃料電池本体。

代理人 弁理士 石川 啓二

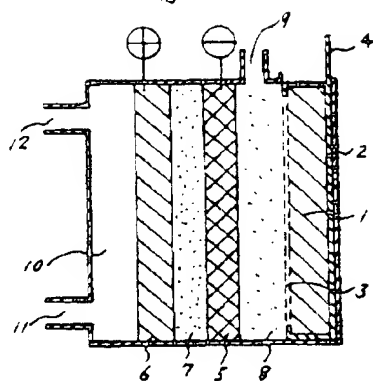
第1図



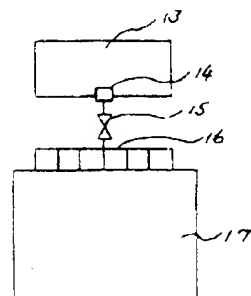
第3図



第2図



第4図



第5図

